

L1 ANSWER 44 OF 62 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN  
 AN 1989:103924 CAPLUS  
 DN 110:103924  
 ED Entered STN: 17 Mar 1989  
 TI Nickel-copper-boron alloy-electroplated lead frame and its manufacture  
 IN Soeda, Masumitsu; Ishikawa, Shin  
 PA Kobe Steel, Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM H01L023-50  
 ICS C25D003-56; C25D007-12  
 CC 72-8 (Electrochemistry)  
 Section cross-reference(s): 56, 76

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 63239848	A2	19881005	JP 1987-25992	19870206
PRAI JP 1987-25992		19870206		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 63239848	ICM	H01L023-50
	ICS	C25D003-56; C25D007-12

AB The lead frame, for bonding to a semiconductor element by heat, has a surface electroplated with a 0.3-10- $\mu$ m Ni-Co-B alloy layer. The lead frame is manufactured by electroplating using an aqueous solution containing  
 Co2+ 1-100, Ni2+ 1-100, and Me3N.BH3 0.5-10 g/L. A Co 5-B 2.9 weight%-Ni balance alloy layer was formed on a Cu lead frame by using an electroplating bath containing NiSO4, CoSO4, H3BO3, and Me3N.BH3 and showed excellent bonding ability to a metal.  
 ST nickel alloy electroplating lead frame; elec lead frame electroplating nickel; coating nickel cobalt boron alloy  
 IT Electric contacts  
 (lead frame, electroplated with nickel-cobalt-boron alloy)  
 IT 7440-50-8, Copper, uses and miscellaneous  
 RL: USES (Uses)  
 (elec. lead frame, electroplated with nickel alloy)  
 IT 119264-17-4 119264-18-5 119264-19-6 119280-69-2 119325-13-2  
 RL: PRP (Properties)  
 (electroplating of, on copper elec. lead frame, with improved bonding ability to metal)

L1 ANSWER 55 OF 62 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 1977:147689 CAPLUS

DN 86:147689

ED Entered STN: 12 May 1984

TI **Electroplating of cobalt-nickel-**

**boron alloys and some of their properties**

AU Sadakov, G. A.; Kukuz, F. I.; Ezikyan, A. Ya.; Ageev, V. D.

CS Novocherk. Politekh. Inst., Novocherkassk, USSR

SO Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya

Tekhnologiya (1977), 20(1), 146

CODEN: IVUKAR; ISSN: 0579-2991

DT Journal

LA Russian

CC 72-6 (Electrochemistry)

AB The effect of bath composition and other conditions on the current efficiency, alloy composition, internal strength, and hardness of the electroplate were determined Mirror-bright Co-Ni-B alloys were plated with high physicomech.

qualities.

ST cobalt nickel boron electroplating

IT Electric current

(efficiency, in cobalt-nickel-boron alloy  
electroplating)

IT 61410-45-5

RL: PRP (Properties)

(electroplating of, physicomech. properties in relation to)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Oct 5, 1988

PUB-NO: JP363239848A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63239848 A

TITLE: LEAD FRAME AND MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: October 5, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SOEDA, MASUMITSU

ISHIKAWA, SHIN

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KOBE STEEL LTD

APPL-NO: JP62025992

APPL-DATE: February 6, 1987

INT-CL (IPC): H01L 23/50; C25D 3/56; C25D 7/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide stable solder bondability having less surface oxidation and less surface ageing change by plating Ni-Co-B alloy which contains a specific proportion of Co.

CONSTITUTION: A lead frame is to be thermally bonded to a semiconductor element or the like, and formed by forming an Ni-Co-B alloy plating layer containing 50 wt.% or less of Co 0.3~10  $\mu$ m thick on the surface. The frame is electrolytically plated with aqueous solution which contains 1~100 g/l of nickel ion concentration, 1~10 g/l of cobalt ion concentration and 0.5~10 g/l of trimethylamine borane. In case of the manufacture, a plating bath of specific composition is used to apply an electrolytic method for the Ni-Co-B alloy plating for manufacture. Accordingly, its plating precipitation speed can be remarkably improved, the plating bath can be increased in its life, is durable for continuous use, and the configuration of the material to be plated may use not only a cut plate shape but a linear shape in a continuous process.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

**End of Result Set**

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 5, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-326183

DERWENT-WEEK: 198846

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lead frame with improved solder joint properties etc. - has nickel-cobalt-boron alloy electrolytic plating layer on surface to be heat-bonded

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

KOBE STEEL LTD

KOBM

PRIORITY-DATA: 1987JP-0025992 (February 6, 1987)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 63239848 A](#)

October 5, 1988

006

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 63239848A

February 6, 1987

1987JP-0025992

INT-CL (IPC): C25D 3/56; C25D 7/12; H01L 23/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63239848A

## BASIC-ABSTRACT:

Lead frame to be bonded with the semiconductor element by heating, has Ni-Co-B alloy electrolytic plating layer including not more than 50 wt.% of Co, and having thickness of 0.3-10 microns on the surface. Electrolytic plating is carried out on the surface of the lead frame with aq. soln. including 1-100 g/ of nickel ion density, 1-100g/ of cobalt ion density and 0.5-10 g/ of trimethylamine borane.

The nickel ion is pref. nickel sulphate, nickel chloride, etc. and the cobalt ion is pref. cobalt sulphate, cobalt acetate, etc.

USE/ADVANTAGE - The lead frame has improved solder joint property, stability and reliability, and can be obtd. by forming the Ni-Co-B alloy plating layer onto the lead frame surface. The plating deposition speed can be remarkably improved, and the life of the plating bath and the durability of the plating bath to repeated use can be improved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-239848

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月5日

H 01 L 23/50  
C 25 D 3/56  
7/12D-7735-5F  
6686-4K  
7325-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 リードフレーム及びその製造方法

⑮ 特 願 昭62-25992

⑯ 出 願 昭62(1987)2月6日

⑰ 発 明 者 副 田 益 光 山口県下関市大字宇部1375-6

⑱ 発 明 者 石 川 伸 山口県下関市長府安養寺1丁目13番18号

⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

⑳ 代 理 人 弁理士 中 村 尚

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リードフレーム及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 半導体素子と加熱接合されるためのリードフレームであって、Coを50wt%以下で含有するNi-Co-B系合金電解めっき層を0.3~10 $\mu$ mの厚さで表面に形成してなることを特徴とするリードフレーム。

(2) 半導体素子等と加熱接合されるためのリードフレームの表面に、ニッケルイオン濃度1~100g/l、コバルトイオン濃度1~100g/l及びトリメチルアミンボラン0.5~10g/lを含む水溶液を用いて電解めっきを施すことを特徴とするリードフレームの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、トランジスター等の半導体装置のリードフレームに係り、より詳細には、上記半導体を組立てる際の半導体素子との接合性を改善した

リードフレーム及びその製造方法に関するものである。

(従来技術及び解決しようとする問題点)

一般にトランジスター用半導体装置は、半導体素子とリードフレームを半田によって加熱接合し、半導体素子の電極部とリードフレームとの間をAl又はAuワイヤーで接線した後、これらの配線部を樹脂でモールドし、最後にアウターリードに半田付けして製造されている。

この半導体素子とリードフレームの半田接合においては、まずリードフレームをO<sub>2</sub>濃度の管理された雰囲気中でブロック上に載せて250~400℃に加熱し、次いで半導体素子と接合させるべき部分に半田ボールを置いて溶融させ、この溶融半田上に半導体素子を置いて接合させる方法が用いられる。この方法で用いるリードフレームのめっきとしては、従来よりNi-P、Ni-B等のNi合金めっきが用いられているが、半田接合性の安定性が乏しく、半田接合性の安定化が望まれている。

すなわち、半田接合性に影響を及ぼす要因としては、めっき表面の酸化状態、清浄度等が考えられ、良好な半田接合性を得るためには、表面の酸化が少なく、表面経時変化の少ないめっき皮膜の形成が好ましい。この点、従来のNi-Pめっき、Ni-Bめっき等は酸素との親和力の強いP、Bを含有しているため、めっき後の表面状態をそのまま維持して半田付けした場合には半田表面の酸化物が除去され、良好な半田接合性を有するが、実際にはめっき表面の経時変化により酸化を受けやすく、半田付け時の半田接合性の不安定さを生ずるという問題がある。

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、表面の酸化が少なく、表面経時変化が少ない安定した半田接合性を有するリードフレーム及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明者は、従来のNi-P、Ni-B合金めっき等についてめっき浴

するという事態に陥っていた。この理由については概ね以下のように考えられる。

すなわち、Ni-Co-B合金めっきを施すに当たっては、めっき溶液中のニッケルイオン及びジメチルアミンボランに酸化還元反応を惹起せしめ、該母材上にNi-Co-B合金を析出させるのであるが、該ニッケルイオン、コバルトイオン及びジメチルアミンボラン等にこうした作用を発揮させるために必要なエネルギー(駆動力)としては、めっき溶液を構成する該成分が本来有しているエネルギーしか利用することができず、つまり、外部からは熱エネルギー以外に格別のエネルギーが加わることがないので、めっき析出速度が遅くなったものと考えられる。

これを改善しようとするれば、還元力の強い還元剤を使用しなければならないが、還元作用の強いものを使用するとめっき浴を侵食するといった弊害を生じ易く、めっき浴の寿命及び連続作用に悪影響を与えるという弊害が予測される。

そのため、現状では、前述のジメチルアミンボ

ラン等を使用せざるを得ず、析出速度の遅い点については、これを甘受しているのである。また、従来の方法では、めっき速度が遅いことから、線条体の連続めっき処理には適用できず、用途が制限されるという問題もあった。

ところで、上述の如き析出速度の遅延化を回避する手段としては電解法を挙げることができる。そこで、本発明者はこの電解法の適用に着目し、従来法で用いるめっき液に電解法を付加することを試みたところ、以下の如き結果を得た。

すなわち、元来前記ジメチルアミンボラン(又は水素化硼素ナトリウム)は、めっき液中に共存する金属イオンや不純物等によって分解されるという傾向を有しているが、この傾向が電気化学的作用の付加によって更に顕著となり、しかも一旦表面上にNi-Co-B合金めっき層が形成されると、これが上記ジメチルアミンボラン等の分解活性点となって、更に一層激しくめっき用薬剤の分解反応を促進するということが判った。

しかし、このような従来法では、必要且つ十分なめっき層厚を確保するのに極めて長時間を要してしまい、このため、めっき作業の生産性が低下

したがって、本発明者は、ジメチルアミンボラ

ン等を含む従来のめっきに電解法を適用することを断念し、新たな観点から検討を進めた。すなわち、ジメチルアミンボランが電場印加時に特に不安定であることに鑑みて、電解法の実現化に際しては安定性の高い化合物をB供与体とする必要があることから、様々な化合物についてその可能性を検討した結果、従来より、ジメチルアミンボランに比較して還元作用が劣る上に化合物としての安定性が高いという特性を有するためにNi-Co-B合金めっき法での使用が全く顧慮されていなかったトリメチルアミンボランに着目するに至った。そして、この化合物を含むめっき液につきその実用可能性を更に詳細に検討したところ、電解法の適用に耐え得る長寿命化及び連続使用に資することができるめっき液を開発し、ここにNi-Co-B合金めっき法と電解法の結合を可能にし、併わせて該電解法により安定した半田接合性を備えたリードフレームを開発したのである。

すなわち、本発明に係るリードフレームは、半導体素子等と加熱接合されるためのリードフレー

ムであって、Coを50wt%以下で含有するNi-Co-B系合金めっき層を0.3~10 $\mu$ mの厚さで表面に形成してなることを特徴とするものである。

またリードフレームの製造方法は、ニッケルイオン濃度1~100g/l、コバルトイオン濃度1~100g/l及びトリメチルアミンボラン0.5~10g/lを含む水溶液を用いて電解めっきを施すことを特徴とするものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

まず、リードフレーム表面に形成する合金めっき層の数値限定理由を示す。

Ni-Co-B系合金めっき層は、Co含有量が0~50%まで増加するにつれて半田接合性及び安定性が向上するが、50%を超えると接合性が低下するので、Co含有量を50%以下に規制する必要がある、10~35%が好ましい。なお、上記合金系に含まれるB量は、半田接合性及び安定性の面からは特に制限されないが、上記Co含有量範囲のもので、概ね6%以下、望ましくは

2~4%の範囲にする。したがって、残部はNi及び不可避免的不純物からなるものである。

上記Ni-Co-B系合金めっき層の厚みについては、0.3 $\mu$ mが耐酸化を維持するために必要な均一皮膜形成限界であるので、0.3 $\mu$ m以上とする。しかし、10 $\mu$ mを超える厚みにしても経済的でなくなるので、0.3~10 $\mu$ mの範囲とする。0.5~3.0 $\mu$ mが好ましい。

次に電解めっき条件についてその数値限定理由を示す。

ニッケルイオンは、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、酢酸ニッケル、クエン酸ニッケル、蟻酸ニッケル、硫酸ニッケルアンモニウム等々の溶解性ニッケル化合物をニッケルイオン供給源として供給される。ニッケルイオン濃度の下限を1g/lと規定したのは、この濃度未満ではNi-Co-B合金めっき層としての要求特性を十分に満足しないからであり、5g/l以上にすればより好ましいめっき層を形成することができる。しかし、100g/lを超え

る濃度の場合でもNi-Co-B合金めっき層として有効な特性を有するものの、添加量に見合う効果が得られず、経済性を考慮して100g/lを上限値とした。

コバルトイオンは、例えば、硫酸コバルト、蟻酸コバルト、酢酸コバルト等々より供給される。コバルトイオン濃度は、上記ニッケルイオン濃度の限定理由と同様の理由から1~100g/lの範囲とする。

トリメチルアミンボラン濃度は、0.5~10g/lの範囲とする。下限値を0.5g/lとしたのは、0.5g/l未満では合金めっき中に明瞭にBが含有されないためである。また上限値を10g/lとしたのは、10g/l以上でもNi-Co-B合金めっきの特性を満足するものの、トリメチルアミンボランの該水溶液に対する溶解度が13g/lであることから、不溶のトリメチルアミンボランの一部が水溶液中に溶解せずに存在することがあって不経済であることを考慮したためである。

なお、本発明に係るNi-Co-B合金めっき方法を実施するに当たっては、次のような理由により、緩衝剤及び錯化剤を併用することが推奨される。

緩衝剤は、めっき液のpH変動を抑え、均一なめっき特性を与えるために添加され、例えば、硼酸、磷酸、酢酸、フタル酸、クエン酸及びこれらのナトリウム塩或いはアンモニウム塩などを用いることができる。

錯化剤は、ニッケルイオン、コバルトイオン濃度を一定に保ち、若干のpH変化による沈殿生成を抑制するために添加され、例えば、クエン酸、酢酸、乳酸、酒石酸及びこれらのナトリウム塩或いはアンモニウム塩などを用いることができる。

以上の構成を有するめっき水溶液を用いてリードフレームの表面に電解めっきを施すが、その際の電流密度、浴温等々の条件は特に制限されず、所望のNi-Co-B合金めっき組成並びに皮膜厚さを得るべく適宜決定すればよい。

また、リードフレームの材質は、通常この種の

用途に供される銅又は銅合金等を用いればよい。  
(実施例)

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

リードフレーム材料として板厚0.5mmの焼脱酸銅を用い、一般的なめっき前処理を施した後、以下に示すめっき条件でめっきを行って種々のめっき皮膜組成及びめっき厚のめっき皮膜を得、得られた各試験片について半田接合性の比較試験を実施し、半田拡がり面積を調べた。その結果を第1表に示す。

#### めっき条件 1

浴組成:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  200g/l

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  5~50g/l

$\text{H}_3\text{BO}_3$  30g/l

トリメチルアミンボラン 5g/l

浴温: 30℃

電流密度: 1 A/dm<sup>2</sup>

#### めっき条件 2

浴組成:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  200g/l

$\text{H}_3\text{BO}_3$  30g/l

トリメチルアミンボラン 5g/l

浴温: 30℃

電流密度: 1 A/dm<sup>2</sup>

なお、半田接合性試験条件は以下のとおりである。

雰囲気: N<sub>2</sub>ガス (O<sub>2</sub>濃度10ppm以下)

半田ボール: 90Pb-10Sn、1.5mmφ

温度: 400℃に保持できるホットプレート

時間: 予熱10sec→半田ボールセット後、

半田を押え、30sec保持

半田接合性の判定: 冷却後の半田ボールの

拡がり面積を測定

第1表に示すとおり、本発明法によれば、半田拡がり面積の平均値が大きく、且つ最大値と最小値との幅が小さく、安定した結果が得られた。しかし、本発明範囲外の条件による方法(No 7~1

0)並びに比較例(No 11、12)の場合には、半田拡がり面積の平均値が小さく、しかも最大値と最小値との幅が比較的大きく、安定性が乏しい。

【以下余白】



第1表

No	めっき皮膜組成 (wt%)			半田拡がり面積 (mm <sup>2</sup> )			備考
	Ni	Co	B	平均値	最大値	最小値	
1	残	5	2.9	5.8	6.2	5.2	本発明 本発明の 範囲内
2	"	10	"	6.1	7.3	5.3	
3	"	26	"	6.3	7.5	5.5	
4	"	"	"	6.2	7.5	5.3	
5	"	32	2.5	6.1	7.0	5.1	
6	"	48	2.0	5.9	7.1	5.0	
7	"	62	2.1	3.2	5.4	2.7	本発明の 範囲外
8	"	75	2.0	3.0	5.2	2.6	
9	"	26	2.3	3.0	5.8	2.5	
10	"	26	2.5	3.0	5.9	2.6	
11	"	0	2.5	4.6	6.2	3.7	"
12	100	0	0	3.1	4.3	2.5	

## 浴組成3:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50~250g/l  
 (Niイオン濃度 11~55g/l)  
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50~250g/l  
 (Coイオン濃度 10~52g/l)  
 $\text{H}_3\text{BO}_3$  10~50g/l  
 トリメチルアミンボラン 1~10g/l

## 浴組成4:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50~250g/l  
 (Niイオン濃度 11~55g/l)  
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50~250g/l  
 (Coイオン濃度 10~52g/l)  
 $\text{H}_3\text{BO}_3$  10~50g/l  
 クエン酸ナトリウム 10~50g/l  
 トリメチルアミンボラン 1~10g/l

上記めっき条件並びにめっき浴で得られためっき材について、めっき皮膜中のNi、Co及びBの各含有量を湿式分析方法によって確認した結果、いずれのめっき浴を使用した場合でもNi-Co-Bの合金めっき層が形成されていることを確認し

## 実施例2

実施例1と同様のリードフレーム材料につき、通常のめっき前処理を施した後、以下の条件でめっき作業を実施し、Ni-Co-B合金めっき層の組成並びにめっき析出速度を調べた。

## めっき条件

浴温: 30℃

電流密度: 1~4 A/dm<sup>2</sup>

## 浴組成1:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50~250g/l  
 (Niイオン濃度 11~55g/l)  
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50~250g/l  
 (Coイオン濃度 10~52g/l)  
 トリメチルアミンボラン 1~10g/l

## 浴組成2:

スルファミン酸ニッケル 50~250g/l  
 (Niイオン濃度 9~45g/l)  
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50~250g/l  
 (Coイオン濃度 10~52g/l)  
 トリメチルアミンボラン 1~10g/l

た。一例として、上記組成のメッキ浴を使用して得られたNi-Co-B合金めっき皮膜の組成を第2表に示す。

また、上記組成のめっき浴1~4を使用したときのめっき析出速度を調査した結果、いずれの場合も電流密度が2 A/dm<sup>2</sup>で約0.4 μ/minの析出速度を示し、電析効率90%以上の高効率を確認した。これは従来の無電解法の3~4倍の析出速度である。

【以下余白】

第 2 表

No	めっき浴組成 (g/l)				めっき皮膜組成比		
	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	トリメチルアミンボラン	Ni	Co	B
1	200	5	30	5	残	26~27	2.9~3.4
2	"	10	30	5	"	31~32	2.1~2.2
3	"	30	30	5	"	62~64	2.0~2.5
4	"	50	30	5	"	75~77	2.1~2.3
5	200	0	30	5	"	0~1.2	2.0~2.3

## (発明の効果)

以上詳述したように、本発明によれば、リードフレーム表面に特定成分のNi-Co-B合金めっき層を所定厚さにて形成したので、半導体素子等との加熱接合に際して半田接合性及びその安定性が優れ、信頼性の向上したリードフレームを提供することができる。また、その製造に際しては、特定組成のめっき浴を使用することによりNi-Co-B合金めっきに電解法を適用して製造可能にしたので、めっき析出速度を顕著に向上できると共にめっき浴の長寿命化、連続使用に耐え、しかも被めっき材の形態が切り板状のみならず線状体でも連続処理ができるので、生産性を著しく増大できる。

特許出願人 株式会社神戸製鋼所

代理人 井理士 中 村 尚